



Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, Habana, Cuba, Octubre 8 de 2006

RECUPERACIÓN DE CROMO (VI) MEDIANTE EXTRACCIÓN CON MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS

F.J.Alguacil, M.Alonso, A.López-Delgado, F.A.López

*Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC), Avda. Gregorio del Amo 8, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, España.**E-mail (F.J.Alguacil): fialgua@cenim.csic.es**(Recibido 8 de Oct.2006)*

RESUMEN

Se ha llevado a cabo un estudio experimental para estudiar la extracción de cromo (VI) a través de una membrana líquida soportada conteniendo distintos agentes de extracción: Aliquat 336 (sal de amonio cuaternario), Hostarex A327 (amina terciaria), Amberlite LA2 (amina secundaria) y Primene 81R (amina primaria).

Se han investigado algunas variables que pueden afectar a la extracción del Cr(VI), como: pH y concentración de Cr(VI) en la fase de alimentación, concentración del agente de extracción y diluyente en la fase de membrana.

Las condiciones experimentales óptimas para la extracción de este elemento tóxico (> 95% de extracción), se han obtenido, después de 180 minutos empleando una membrana conteniendo Amberlite LA2 al 10% v/v disuelta en cumeno, un pH en la fase de alimentación inferior a 3.0 y un contenido de cromo (VI) en esta misma fase inferior a 0.07 g/L..

Palabras claves: Cromo, membrana líquida, reciclaje, procesos industriales

1. Introducción

El cromo es un metal que presenta un precio relativamente alto, y que se utiliza en diversas industrias como: fabricación de circuitos impresos, fabricación de aceros inoxidables, preparación de plásticos antes de su recubrimiento, tratamiento de superficies, etc.

El reciclado de los distintos efluentes que contienen a este metal debe reducir el consumo de sus materias primas y a la vez reduce de forma eficaz la cantidad de efluentes que lo contienen lo que redundará en una reducción de los costos de tratamiento de estos efluentes y de su almacenamiento.

Se utilizan distintas tecnologías para la separación y/o recuperación de Cr(VI), el más tóxico de los estados de oxidación que normalmente presenta este metal, a partir de efluentes producidos por diversos procesos industriales [1,2].

En este trabajo, se presenta un estudio experimental sobre la extracción de cromo (VI) mediante la tecnología de las membranas líquidas soportadas empleando como agentes de extracción las aminas Primene 81R (primaria), Amberlite LA2 (secundaria), Hostarex A327 (terciaria) y la sal de amonio cuaternario Aliquat 336. Este estudio se ha llevado a cabo con el fin de analizar la recuperación de Cr(VI) de distintos efluentes acuosos.

Se estudian algunos de los factores que pueden afectar al proceso de extracción del Cr(VI), como el pH del medio acuoso y la concentración del metal en este medio, la concentración del agente de extracción y el diluyente de la fase de membrana.

2. Parte Experimental

Las aminas Primene 81R y Hostarex A327 fueron cedidas por Rohm and Haas (USA) y Hoechst (Alemania), mientras que la amina Amberlite LA2 y la sal de amonio cuaternario Aliquat 336 se obtuvieron a partir del catálogo de Fluka (Suiza). Las características de estos agentes de extracción se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de los agentes de extracción.

Agente de extracción	Grupo funcional	Átomos de C (R)	Peso molecular medio	Densidad (g/cm ³)
Primene 81R	RNH ₂	C ₁₂ -C ₁₄	213	0,81
Amberlite LA2	R R' NH	R' = n-C ₁₂ ; R = C ₁₂	353	0,82
Hostarex A327	R ₃ N	n-C ₈ -C ₁₀	395	0,82
Aliquat 336	R ₃ NCH ₃ ⁺ Cl ⁻	n-C ₈	445	0,88

Los diluyentes orgánicos empleados en este trabajo también se obtuvieron de Fluka. Tanto los agentes de extracción como los diluyentes orgánicos se emplearon sin posterior purificación.

Las disoluciones de trabajo se prepararon por dilución de una disolución original (5g/L Cr(VI)) preparada a partir de K₂Cr₂O₇ (Fluka).

La membrana líquida soportada en configuración plana se impregnó con la correspondiente fase orgánica, compuesta por el agente de extracción y el diluyente, mediante inmersión de la misma durante 24 h, y luego dejándola gotear durante 15 segundos antes de ponerla en la celda de transporte.

Se emplearon en este estudio las membranas planas Millipore GVHP4700, compuestas por una estructura microporosa de PVDF de 12,5x10⁻³ cm de espesor, 75% de porosidad y un tamaño de poro de 0,22 µm.

Los experimentos de extracción a través de la membrana líquida soportada se llevaron a cabo en una celda de transporte que estaba compuesta por dos compartimientos de metacrilato que están separados por la membrana microporosa. El área efectiva de la membrana fue de 11,3 cm² y el volumen de las fases acuosas de extracción y de reextracción fue de 200 cm³ cada una.

Los experimentos se llevaron a cabo a 20° C con una velocidad de agitación de 1500 min⁻¹ en las fases de extracción y de reextracción.

Experimentos previos demostraron que en esta celda, la extracción del metal era constante para velocidades de agitación por encima de las 1200 min⁻¹, por lo que se minimizan tanto el espesor de la capa de difusión en la fase acuosa como la resistencia a la transferencia de materia.

Como agente de reextracción se empleó una disolución 0,1 M de NaOH, que ha demostrado ser efectiva para estos sistemas [3,4].

La extracción y reextracción del Cr(VI) se monitorizó mediante recogida periódica de muestras en las fases de extracción y reextracción, y el Cr(VI) se analizó mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica empleando un equipo Perkin Elmer 1100B.

3. Resultados Y Discusión

Con el fin de investigar el proceso de extracción (E)/reextracción (R) del Cr(VI) a través de la membrana líquida soportada, se ha empleado la siguiente expresión:

$$\%Eo\%R = \frac{[Cr]_0 - [Cr]_t}{[Cr]_0} \times 100 \quad (1)$$

donde [Cr]₀ representa a la concentración de cromo en la disolución inicial y [Cr]_t representan a las concentraciones de cromo (VI) en las disoluciones de alimentación o de reextracción.

La influencia del pH de la fase de alimentación y del tipo de agente de extracción en la fase de membrana sobre la extracción del Cr(VI) se muestran en la Tabla 2.

Se observa que para todos los valores del pH de la fase de alimentación, el orden de extracción es Amberlite LA2>Hostarex A327>Aliquat 336>Primene 81R, excepto en el caso del pH 7.0 donde la sal de amonio cuaternario presenta un valor del tanto por ciento de extracción muy favorable respecto al presentado por los otros agentes de extracción investigados en este trabajo.

Por otro lado, la Tabla 3 muestra los resultados referentes al tanto por ciento de reextracción de cromo (VI) obtenidos de los experimentos anteriores.

Tabla 2. Influencia del agente de extracción y del pH de la fase de alimentación en la extracción de Cr(VI).

Agente de extracción	pH 1,0	pH 3,0	pH 7,0
Primene 81R	48,0	26,0	No extrae
Amberlite LA2	98,6	98,6	13,9
Hostarex A327	98,5	98,5	20,9
Aliquat 336	97,3	96,0	66,7

Fase de alimentación: 0,02 g/L Cr(VI). Fase de membrana: 10% v/v del agente de extracción en cumeno. Fase de reextracción: 0,1 M NaOH. Tiempo: 3 h. Temperatura: 20°C.

Tabla 3. Reextracción de Cr(VI).

Agente de extracción	pH 1,0	pH 3,0	pH 7,0
Primene 81R	15,6	13,7	-
Amberlite LA2	93,1	90,5	0,7
Hostarex A327	88,7	85,8	4,8
Aliquat 336	66,7	63,5	40,9

Condiciones experimentales como en la Tabla 2, excepto tiempo: 2 h.

Como se puede observar de estos resultados, las mejores recuperaciones de Cr(VI) en la fase de reextracción se obtienen para el caso de emplear la amina Amberlite LA2 y cuando el pH de la fase de alimentación esta comprendido entre 1 y 3. En líneas generales y considerando los valores de pH de la fase de alimentación iguales o inferiores a 3,0, se puede deducir que es con la amina secundaria Amberlite LA2 con el agente de extracción con el que se obtienen mejores resultados globales en el proceso de extracción/reextracción del cromo (VI). Es por eso por lo que la investigación posterior se ha llevado a cabo empleando esta amina. Cabe hacer notar que para valores de pH en la fase de alimentación del orden de 7,0 (aguas naturales), el comportamiento de esta amina no es el mejor, y es con la sal de amonio cuaternario Aliquat 336 con el agente de extracción con el que se obtienen los mejores resultados globales del proceso, aunque con estos ensayos previos no se han logrado definir los mejores parámetros para la eliminación de este metal tóxico de un efluente líquido y la recuperación posterior del mismo en la fase de reextracción.

La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos en la extracción del Cr(VI) empleando distintas concentraciones de la amina Amberlite LA2.

Tabla 4. Influencia de la concentración de Amberlite LA2 en la fase de membrana sobre la extracción de Cr(VI).

Concentración (% v/v)	% Extracción
2,5	90,9
5	94,8
10	98,6
20	99,3
40	96,3
60	90,2

Fase de alimentación: 0,02 g/L Cr(VI) a pH 3,0. Fase de membrana: Amberlite LA2 en cumeno. Fase de reextracción: 0,1M NaOH. Tiempo: 3 h. Temperatura: 20°C.

Estos resultados permiten concluir que al aumentar la concentración del agente de extracción hasta un 20% v/v aumenta el tanto por ciento de recuperación del cromo (VI). Para mayores concentraciones de la amina en la fase de membrana, la extracción del Cr(VI) disminuye y este hecho puede explicarse como debido a un aumento de la viscosidad de la fase orgánica, al aumentar la concentración del agente de extracción en la misma, que hace que disminuya el valor del coeficiente de difusión de la especie extraída en la fase de membrana y por lo tanto disminuya la extracción [5].

El diluyente de la fase orgánica juega un papel importante en los procesos de extracción líquido-líquido [6], y por lo tanto cabe esperar que en los procesos que emplean membranas líquidas su influencia pueda alterar la extracción de un metal o soluto a través de esta.

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia de diversos diluyentes aromáticos y alifáticos, sobre la extracción del Cr(VI) mediante un fase de membrana impregnada con una disolución de la amina Amberlite LA2 en cada uno de los diluyentes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

De estos resultados se observa que el diluyente influye en la extracción del Cr(VI) mediante esta amina secundaria, aunque aparentemente no existe ninguna relación entre el tipo de diluyente y la mayor o menor extracción del metal, de hecho, en la mayoría de los casos es difícil atribuir esta mayor o menor capacidad de extracción, presentada por un determinado sistema orgánico, a una sola propiedad del diluyente [7].

Tabla 5. Influencia del diluyente en la extracción de Cr(VI).

Diluyente	Tipo	% Extracción
Cumeno	Aromático	98,6
n-Decano	Alifático	95,0
Xileno	Aromático	71,4
Tolueno	Aromático	36,2
n-Heptano	Alifático	36,2

Fase de alimentación: 0,02 g/L Cr(VI) a pH 3,0. Fase de membrana: 10% v/v Amberlite LA2 en el diluyente. Fase de reextracción: 0,1 M NaOH. Tiempo: 3 h. Temperatura: 20°C.

Por último, se ha estudiado la influencia de la concentración de cromo (VI) en la fase de alimentación sobre la extracción del metal. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Influencia de la concentración de Cr(VI) en la fase de alimentación sobre la extracción del metal.

Concentración de Cr(VI) (g/L)	% Extracción
0,01	99,1
0,02	98,6
0,04	97,8
0,07	96,9
0,15	95,5
0,32	94,5

Fase de alimentación: Cr(VI) a pH 3,0. Fase de membrana: 10% v/v Amberlite LA2 en cumeno. Fase de reextracción: 0,1 M NaOH. Tiempo: 3 h. Temperatura: 20°C.

Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de Cr(VI) en la fase de alimentación, disminuye ligeramente el tanto por ciento de extracción del metal, aunque los resultados obtenidos siempre están por encima del 90% de extracción. Respecto al tanto por ciento de reextracción, los resultados obtenidos de este estudio muestran que este valor va disminuyendo de forma paulatina desde un 93,4% a un 74,1% de reextracción para unas concentraciones iniciales de Cr(VI) en la fase de alimentación de 0,01 g/L a 0,32 g/L, respectivamente.

4. Conclusiones

Se puede concluir que, de todos los agentes de extracción estudiados, la amina secundaria Amberlite LA2 presenta las mejores características para la extracción del Cr(VI) de disoluciones ácidas (pH<3) empleando membranas líquidas soportadas. Las condiciones óptimas para esta extracción se obtienen después de 3 horas y usando una membrana conteniendo 10-20% v/v de Amberlite LA2 disuelta en cumeno.

5. Agradecimientos

A J.L.Bascones por la ayuda técnica prestada y al CSIC (España) por el apoyo para llevar esta investigación.

6. Referencias

- [1] J.O.Nriagu, E.Nieboer. Chromium in the Natural and Human Environments, Wiley-Interscience, N.York, 1988.
- [2] C.N.Haas, R.J.Vamos. Hazardous and Industrial Waste Treatment, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1995.
- [3] Z.Yang, A.K.Guha, K.K.Sirkar. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 4214.

- [4] T.Vincent, E.Guibal. Solvent Extr. Ion Exch. 18 (2000) 933.
- [5] F.J.Alguacil, M.Alonso. Sep. Pur. Technol. 41 (2005) 179.
- [6] F.J.Alguacil, S.Amer, A.Luis. Hydrometallurgy 18 (1987) 65.
- [7] F.J.Alguacil, H.Tayibi. Desalination 180 (2005) 181.